

LABORATOIRE DE CHIMIE THÉORIQUE ET TECHNIQUE DE L'UNIVERSITÉ
DE GENÈVE

Professeur: E. BRINER

APPLICATION
DE
L'ANALYSE MICROCHIMIQUE
DES
GAZ A L'ANALYSE DES GAZ
DES ROCHES

THÈSE

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE POUR
L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

NICOLAS METTA



BUCAREST

IMPRIMERIE «CARTEA ROMANEASCA»

1 9 2 3

Thèse No. 712

4524

LABORATOIRE DE CHIMIE THÉORIQUE ET TECHNIQUE DE L'UNIVERSITÉ
DE GENÈVE

Professeur: E. BRINER

APPLICATION
DE
L'ANALYSE MICROCHIMIQUE
DES
GAZ A L'ANALYSE DES GAZ
DES ROCHES

THÈSE

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE POUR
L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

NICOLAS METTA



BUCAREST

IMPRIMERIE «CARTEA ROMANEASCA»

1923

Thèse No. 712

L'ANALYSE MICROCHIMIQUE

GAS A L'ANALYSE DES GAS
DES ROCHES



*La Faculté des Sciences, sur le préavis de Mr. le Prof.
E. Briner, autorise l'impression de la thèse présentée par
Mr. Nicolas Metta intitulée: Application de l'Analyse mi-
crochimique des Gaz à l'analyse des gaz des roches, sans
exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.*

Genève, le 25 Octobre 1922.

Le Doyen :

LÉON COLLET

Le présent travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie théorique de l'Université de Genève, pendant les semestres d'hiver 1920 et été 1921 sous les auspices et la direction du très regretté maître

PHILIPPE-A GUYE

à la mémoire duquel je dédie très respectueusement cet ouvrage qu'il a bien voulu favoriser de ses éminents conseils et de sa bienveillance.

Je tiens à remercier ici Mr. le Prof. E. Briner pour son précieux concours et Mr. le Dr. T. Batuecas, premier assistant au Laboratoire de chimie Théorique pour ses excellents conseils techniques, Mr. le Prof L. Mrazec de Bucarest ainsi que Mr. le Ministre Mişu dont l'appui m'a permis de mener cet ouvrage à bonne fin.

N. METTA



Digitized by the Internet Archive
in 2026

APPLICATION DE L'ANALYSE MICROCHIMIQUE DES GAZ A L'ANALYSE DES GAZ DES ROCHES

PAR

NICOLAS METTA

INTRODUCTION

L'objet d'une analyse microchimique des gaz a été fort peu discuté dans le domaine des analyses habituelles de laboratoire, et la littérature mentionne un nombre assez restreint d'auteurs s'étant occupés d'une application générale de l'analyse microchimique des gaz. Pourtant les recherches dans ce domaine d'investigation étendu pourraient rendre des services indiscutables. L'application de l'analyse microchimique des gaz est restée plutôt dans le domaine de la théorie et a surtout porté sur des gaz spécifiques. Même pour les analyses des gaz nobles, tellement fréquentes dans ces dernières années, les divers analystes ont préféré prendre des quantités notables de substance et poursuivre par les méthodes ordinaires.

Les recherches théoriques ont fait un grand emploi de la méthode microchimique, comme le prouvent les beaux travaux de Langmuir sur les phénomènes d'absorption des gaz par des parois de mica, de verre et de platine, et les résultats obtenus par Mr. le Prof. Guye et Mr. Germann sur les gaz de l'argent, enfin les conclusions déduites par ces auteurs sur les causes d'erreur dans la détermination des poids atomiques de l'argent.

MR. LE PROFESSEUR GUYE a poursuivi en collaboration avec Mr. Germann des travaux sur l'analyse de l'air et des gaz de l'argent en appliquant à cette étude la technique moderne de la manipulation des gaz avec des appareils construits en verre. Nous avons repris le même travail, en adaptant notre appareil aux diverses applications qui suivront dans l'exposé. D'abord, nous avons continué travaux de Mrs. Guye et Germann sur les analyses des gaz de l'argent, puis nous avons entrepris l'analyse des gaz des roches, question qui nous a été proposée par le Laboratoire Universitaire de Minéralogie de Bucarest, dirigé par Mr.

LE PROFESSEUR L. MRAZEC, où de pareilles recherches se poursuivent depuis longtemps.

L'avantage de la méthode réside dans le fait qu'il suffit de prendre une quantité minime de substance minérale (0, 3 gr.) ou de métal pour obtenir une quantité de gaz suffisante à deux essais complets d'analyse. Par contre la méthode exige une certaine habileté que l'on acquiert d'ailleurs en construisant soi-même les appareils.

Principe de la méthode. — L'analyse d'un gaz est effectuée sous volume constant, dans un volumètre dont la capacité est déterminée d'avance et qui est mise en communication avec un manomètre du type Mac-Léod, modifié et établi pour apprécier $1/1000$ mm. de pression.

Opérant sous une pression initiale de 3, 5—4 mm., on peut analyser des volumes gazeux 1000 fois plus petits que ceux étudiés avec des appareils ordinaires, qui fonctionnent sous une pression initiale de 300—400 mm., de pression. L'erreur dans l'appréciation des résultats ne dépasse pas 1 ou 2 dixièmes dans les chiffres de pourcentages, comme il résulte des différentes expériences.

CHAPITRE I

Les appareils leur construction et leur calibrage

L'appareil comprend les parties suivantes.

1. La partie servant à la mise en liberté des gaz. (Cas des métaux et des roches).
2. Les appareils de mesure des volumes gazeux: le manomètre à air libre le vacuummètre de Mac Léod et les volumètres.
3. La partie servant à l'analyse quantitative.
4. Les parties accessoires: trompe à eau, pompe à huile et pompe à mercure automatique pour faire le vide.

La partie qui sert à la mise en liberté des gaz sera décrite dans les chapitres respectifs, l'analyse des gaz des métaux et celle des gaz des roches nécessitant chacune un système approprié.

Les appareils de mesure

a) La manomètre à air libre est le manomètre à Hg à deux branches intercalé entre la trompe à eau, la pompe à mercure automatique et le vacuummètre. Il est fixé contre une échelle de verre qui porte des graduations en millimètres. Nous avons divisé le présent travail en trois chapitres comprenant dans une première partie la construction des appareils et leur calibrage, dans une seconde partie les expériences préliminaires pour la mise au point de l'appareil et finalement son application à l'analyse des gaz des roches. Nous avons in-

sisté spécialement sur le premier chapitre, dont le contenu est essentiel pour toutes ces sortes d'analyses.

Le manomètre de Mac Léod, qui sera décrit plus bas, ne se prête qu'à la mesure de pressions en-dessous de 4 mm.; il sert à nous donner une idée approximative du vide existant dans l'appareil.

b) *Le manomètre de Mac Leod.* Il sert comme le décrit Travers dans son ouvrage classique (*Experimentelle Untersuchung von Gasen*) à mesurer les gaz raréfiés.

Le système décrit plus bas est une modification adoptée par (Proc. R. Soc. 80 A. 1908, 579) et qui permet d'utiliser le vacuummètre comme manomètre ou simple pompe à mercure au moyen d'un robinet (voir planche) qui établit la communication entre le volumètre R et le vacuummètre.

La manomètre de Mac Leod se compose d'une ampoule sphérique A d'une capacité qui, comme nous verrons plus bas, peut varier de 20 à 40 cm. suivant la sensibilité qu'on veut donner à l'appareil, et qui est reliée à la partie supérieure par un tube capillaire B, gradué de façon à apprécier $\frac{1}{10}$ de mm., et calibré jusqu'au robinet r.

L'ampoule A fait corps à la partie inférieure avec la colonne en verre E. Cette dernière a un diamètre intérieure de 12 mm., elle est longue d'un mètre et elle est reliée au réservoir de mercure W. Entre la colonne et le réservoir W, nous avons intercalé un appareil de chasse-bulles V. La colonne E porte un point de repère O à l'endroit où aboutit la branche C, capillaire également, qui la met en communication avec le reste de l'appareil.

La capacité de l'ampoule A et du tube capillaire B est déterminée préalablement avec du mercure à 0 degré par des méthodes connues, avant qu'on ait soudé ces deux parties au reste de l'appareil.

Nous avons besoin de deux jaugeages pour déterminer la capacité de l'espace compris entre le repère O et le robinet r: on détermine d'abord, avec du mercure à 0 degré, comme il est indiqué plus bas, la partie entre le repère o et le robinet r. Puis nous déterminons la capacité entre le zéro de la colonne capillaire B et le robinet r. On met les pièces à calibrer dans de la glace finement pilée et au bout de deux heures, on fait les lectures en maintenant les appareils dans la glace. On pèse le mercure, d'où on déduit la capacité. Ainsi la capacité de l'ampoule A de notre appareil est de 19,5401 cmc., la capacité du vacuummètre B de 0,3589 cmc., d'où l'on peut déduire la capacité d'un centimètre de longueur du vacuummètre. Dans notre cas, à un centimètre de longueur correspond 0,0152 cmc. de capacité. Les graduations du vacuummètre sont contrôlées par des calibrages à mercure; on détermine l'espace occupé par une goutte de mercure à laquelle on fait prendre

différentes positions le long du tube, et on mesure avec une loupe l'espace qui correspond à diverses divisions. On choisit le tube capillaire C de même diamètre intérieur que B pour éviter les corrections de capillarité. Les deux tubes C et B sont placés contre une plaque de verre portant les divisions en millimètres, ou une simple feuille millimétrique qui permet de lire les dénivellations dans les deux branches. Les deux tubes capillaires et l'ampoule A sont protégés contre les courants d'air qui pourraient influencer les lectures par une cage en verre munie d'un thermomètre. Plusieurs expérimentateurs recommandent de mettre les capillaires et l'ampoule dans un bain à température constante. La colonne E est entourée d'un tuyautage en bois.

Volumètre auxiliaire. — Il est constitué d'un ballon d'une

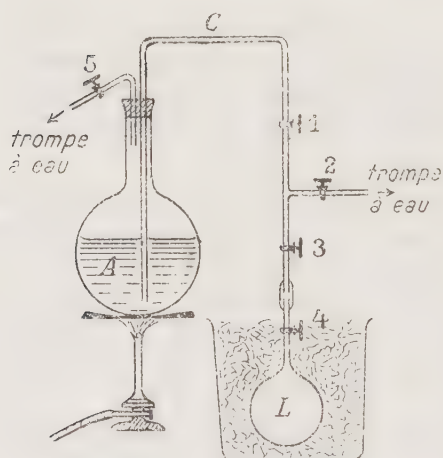


Fig. 1.
Calibrage du volumètre auxiliaire par
l'eau à 0°.

capacité variant de 150 à 200 cmc.; il sert à calibrer les différentes parties de l'appareil de forme variable qui ne pourraient pas être calibrées par les méthodes ordinaires mentionnées plus haut. Le calibrage de ce ballon a été fait d'après les indications de MR. MOLES (Thèse 1908 Madrid).

La figure 1 montre le dispositif de l'appareillage. Le ballon A d'une capacité de 2 à 3 litres, est rempli aux deux tiers avec de l'eau distillée, fermé par un bouchon de liège à deux trous au travers duquel passent deux tubes. L'un de ceux-ci aboutit au fond du

ballon et établit la communication avec le ballon à calibrer et avec la pompe à vide par des tuyautages et des robinets qui sont indiqués sur la figure; l'autre tube est relié directement à une autre trompe à eau pour maintenir une sous-pression dans le ballon A. Celle-ci aspire en même temps les dernières bulles d'air qui se dégagent par l'ébullition. Après une ébullition d'une demi-heure, on laisse refroidir jusque vers 60 degrés; on maintient la sous-pression, les robinets 1,5 étant fermés. Pendant ce temps, on fait le vide dans le ballon à calibrer, les robinets 2, 3, 4, étant ouverts. Après avoir vidé le ballon L, on ferme 3 et 4 et on ouvre 1 et 2; l'eau du ballon A monte dans le tube C. On ferme 2 et on ouvre 3, 4 avec précaution pour éviter les secousses. Le

ballon se remplit jusqu'à un certain niveau et on arrive à éliminer les dernières bulles d'air, en mettant le ballon en communication avec la pompe à vide, laissant 2, 3, 4 ouverts et fermant 1, On répète 2 ou 3 fois la même opération de vidage et remplissage. La température de l'eau suffisamment élevée (60 degrés) et le vide réalisé avec une bonne trompe provoquent une ébullition assez active et l'élimination de toute trace d'air qui éventuellement sera retenue dans l'eau. On laisse refroidir le ballon sur place, les robinets 1, 3, 4 étant ouverts. La communication entre les deux ballons étant maintenue, on évite la formation des bulles d'air. Sans démonter, on met le ballon L dans un vase à glace finement pilée. Par la contraction de l'eau lors du refroidissement, une quantité d'eau correspondant à cette température est aspirée. Après une heure, on détache le ballon de l'installation en continuant à le maintenir dans la glace. On lui ajoute un petit tube tiré en capillaire, pour éviter les pertes par évaporation. La température continuant à baisser vers 0 degré, on remarque que le ménisque du liquide remonte dans la capillaire, phénomène dû à la dilatation de l'eau en-dessous de 4 degrés. Quand le ballon a la température de la glace, la ménisque reste stationnaire. On ferme le robinet du ballon et on enlève avec une pipette fine l'eau qui reste dans la capillaire jusqu'au robinet: on rince le ballon à l'extérieur avec de l'eau, on l'essuie avec un chiffon humide, et on le laisse prendre la température ambiante dans la balance. On pèse au centième de gramme. On répète la même opération jusqu'à concordance de poids. Après l'avoir vidé, on le nettoie à l'intérieur avec du mélange chromique chaud ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ dans SO_4H_2 conc) qu'on laisse agir une nuit entière. On lave à l'eau ordinaire, finalement à l'eau distillée, et on sèche le ballon en le faisant traverser par un courant d'air sec. On fait le vide et on pèse. La différence de poids nous donne la capacité du ballon.

Il nous reste à calibrer le volumètre, c'est-à-dire, l'espace compris entre le repère O, l'espace du réservoir R avec les capillaires qui mènent aux tube des différents absorbants. Nous décrirons ces derniers après avoir décrit les différentes manipulations. On monte les diverses parties décrites, comme elles sont indiquées sur la planche, on les fixe contre un support en bois pour les soustraire à des accidents, en ayant soin de leur donner une parfaite verticalité.

Manipulations.

Avant d'introduire le mercure dans l'appareil ou dans le manomètre à air libre, on s'assure d'une propreté rigoureuse de l'appareil. On réalise celle-ci au moyen d'un lavage au mélange chromique chaud et à l'eau distillée. Un verre bien lavé est entièrement mouillé par

l'eau, sans que des gouttelettes ruissellent aux parois. On sèche l'appareil par un courant d'air sec, qu'on obtient en faisant barboter l'air à travers un flacon à acide sulfurique concentré. Le mercure préalablement distillé et filtré, est chauffé jusqu'à environ 160 degrés, pour le débarrasser de l'humidité qu'il retient intensément. On le filtre une seconde fois chaud en plaçant l'entonnoir directement dans le réservoir W. On fait le vide aussi avancé que possible dans l'appareil par la trompe à eau et on continue avec la pompe à mercure ou si possible avec une pompe mécanique Siemens ou Gaede. Après ces opérations, l'appareil est prêt à fonctionner.

Le réservoir W étant à la base de la colonne E, celle-ci peut jouer le rôle d'un simple manomètre à air libre. Nous avons dit que l'appareil tel quel peut fonctionner comme pompe à vide aussi bien qu'un vacuummètre. Pour plus de facilité, le vide dans notre cas est réalisé par la pompe à mercure automatique, tandis que nous employons le réservoir W simplement pour refouler les gaz dans les diverses parties des appareils absorbants. Pour faire fonctionner, l'appareil comme vacuummètre, on ferme le robinet r qui fait la communication entre la capillaire B et le volumètre R. Dans ce dernier cas, si on soulève le réservoir W., le niveau du mercure remonte aussi dans la colonne E. A l'endroit du point de repère O, il interrompt la communication entre le volumètre et le vacuummètre. Dans ce dernier reste emprisonnée une certaine quantité de gaz qui par l'ascension continuelle du mercure dans la capillaire B est soumise à une pression qui est donnée par la différence de niveau dans les deux branches C et B. La pression dans le reste de l'appareil, par suite de la montée du mercure, est restée partiquement la même qu'au début de l'opération, quand le mercure se trouvait en O. Le volume du récipient A, ainsi que celui de la capillaire B étant déterminés par des jaugages préalables, soit V leur volume total A plus B, on peut déduire le volume entre le ménisque et le robinet. La pression X qui règne dans l'appareil au début est inconnue. Par l'élévation du mercure, on enferme une quantité égale de gaz dans des volumes différents, auxquels correspond une pression P mesurée par la dénivellation dans les deux branches. Cette fois-ci, le volume occupé par le gaz dans les deux branches est V. considéré entre le ménisque du mercure dans la capillaire B et le robinet r.

Le relation de Boyle-Mariotte sera exprimée :

$$X V = (X + P) V' ; X = \frac{V'}{V - V'} . P$$

V et V', comme nous avons indiqué plus haut, ont été déterminés

préalablement. Pour chaque division de la colonne B, dont la capacité est connue jusqu'au robinet r, on peut déduire une constante de l'appareil, car V est invariable. La relation établie peut être écrite sous une forme plus simple :

$$X = K \cdot P \text{ ou } K = \frac{V'}{V - V'}$$

Toutes les observations se réduisent à la mesure d'une différence de niveau dans les deux branches, exprimée en millimètres. Si P est exprimé en millimètres, X le sera également. Pour une valeur de $X = 1$, $K = \frac{1}{P}$. Cette constante mesure la sensibilité même du vacuummètre en millimètres.

Pour les différentes pressions qui règnent dans l'appareil, il est nécessaire de prendre divers points d'affleurement sur la branche du vacuummètre. Ainsi dans nos mesures, nous avons considéré comme (premier repère la division la plus basse pour des pressions comprises entre deux et quatre mm. obtenues par des dénivellations qui ne dépassent pas 15 cm. Pour des pressions au dessous de 1mm, le repère est à 3 ou 4 cm. de distance du robinet ; la dénivellation reste faible mais les erreurs dans les calculs de pression sont presque nulles. Le troisième affleurement pour des pressions comprises entre 1 à 3 mm. se trouve à un point intermédiaire. Avant de commencer à faire une mesure, on amène le niveau du mercure exactement au point de repère O, au milieu de l'embouchure du tube C. La négligence de ce détail entraîne de fortes erreurs signalées par Mrs. Baume et Travers loc. cit), et qui sont d'autant plus appréciables que la pression est plus faible.

La Partie Analytique

L'ensemble des appareils d'analyse constitue un petit appareil d'Orsat, comme celui employé dans l'analyse ordinaire des gaz. Il se compose d'un tube à KOH solide pour absorber le bioxyde de carbone, un tube avec une spirale de fer pour retenir à l'incandescence l'oxygène; un tube à spirale de platine pour la combustion du mélange de méthane, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, et un tube de Plücker pour l'analyse spectroscopique. Toutes ces ampoules sont insérées sur un même embranchement, en ligne avec le volumètre auxiliaire L. Pour éviter que le mercure reste dans les capillaires au moment du refoulement des gaz dans les diverses ampoules susmentionnées, on donne une certaine inclinaison à la branche F et G par rapport à l'horizontale.

a) Le tube a KOH, d'une capacité réduite autant que possible

pour éviter l'absorption, a généralement 2 - 3 cmc. Il est rempli à moitié de sa longueur avec de la KOH en petits grains.

b) La tube à spirale de fer. On enroule sur une baguette de porcelaine 8-10 spires de fil de fer doux, de cinq dixièmes de diamètre approximativement, et on soude les bouts à deux électrodes de platine qui seront soudées à leur tour au tube en verre. Il est nécessaire de construire le tube à spirale de fer de telle sorte que le gaz vienne en contact aussi étroit que possible avec la zone d'incandescence de la spirale. Avant d'effectuer une absorption avec la spirale de fer, celle-ci doit être réduite dans un courant d'hydrogène au rouge. L'hydrogène est produit dans un appareil Kipp avec du zinc et de l'HCl, et débarrassé de l'H₂ S, en le faisant passer sur de la pierre ponce imbibée de SO₄ Cu, et desséché sur Cl₂ Ca et P₂ O₅.

On rince l'appareil une première fois avec de l'hydrogène, puis on fait le vide. On porte la spirale à l'incandescence, en la mettant en communication avec quelques accumulateurs et on laisse entrer de l'hydrogène. On fait de nouveau le vide et on répète la même opération jusqu'à ce que la surface devienne gris métallique.

c) Tube à spirale de platine, servant à la combustion du mélange gazeux, méthane, oxyde de carbone, hydrogène et oxygène.

Les moyens d'absorption ordinaires pour l'oxyde de carbone ne peuvent pas être appliqués. Le dosage de l'hydrogène par absorption avec de la mousse de palladium s'est montré insuffisant, comme l'ont prouvé des recherches antérieures. La combustion dans un excès d'oxygène reste le moyen le plus efficace ; il est d'ailleurs très exact. La combinaison par explosion de l'hydrogène avec l'oxygène ne peut pas réussir, étant donné qu'on obtient des décharges silencieuses et non pas des étincelles, la pression dans l'appareil étant très faible. Il est préférable, comme nous avons déjà dit d'éviter les grandes capacités et de réduire au minimum possible les dimensions des tubes, afin de permettre au mélange gazeux d'être en contact plus intime avec la zone incandescente du platine. A cet effet, nous avons construit un tube de 3 cm. de longueur sur 8 mm. de diamètre intérieur, portant une spirale de platine de 0,3 mm, de grosseur dont les bouts sont soudés directement au verre qui la met en communication avec 2-3 accumulateurs. Pour éviter l'humidité résultant de la combustion de méthane et de l'hydrogène avec l'oxygène, on intercale entre le tube à spirale et l'appareil de mesure un minuscule tube à P₂ O₅.

L'oxygène nécessaire à la combustion de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et de méthane est fourni par du MnO₄ K chimiquement pur de Kahlbaum, en chauffant légèrement un petit tube pourvu d'un robinet intercalé entre le robinet r et la pompe à mercure. On retient

le bioxyde de carbone ou l'eau qui se forment par de petites couches de KOH et de P_2O_5 séparées par de la laine de verre placée, dans le même tube. Avant de chauffer le tube pour faire dégager l'oxygène on a soin de faire le vide dans le tube à MnO_4K , et d'éliminer un premier dégagement de gaz.

Le dosage de l'azote par combinaison directe, comme l'indiquent certains auteurs, au moyen de calcium métallique ou d'un mélange d'oxyde de calcium et de magnésium, n'est pas réalisable dans notre cas. D'une part, le calcium s'oxyde rapidement, et d'autre part l'absorption dans les deux cas ne s'effectue qu'à une température dépassant 600 degrés. Or à cette température, les appareils que nous sommes obligés d'employer fondent. Un essai effectué dans le but de doser l'azote sous forme d'oxydes et de l'absorber par de la KOH en faisant agir des étincelles électriques sur un mélange d'azote et d'oxygène n'a pas réussi non plus. Les décharges silencieuses qu'on obtient, vu la très faible pression dans l'appareil, fournissent en même temps que les oxydes de l'azote aussi de l'ozone. Ce dernier attaque le mercure et l'oxyde formé se dépose dans les capillaires et les obture. Un essai à blanc, fait avec de l'oxygène sur lequel nous avons fait agir les décharges pendant 30 minutes nous a permis de constater la formation de l'ozone, par l'oxyde de mercure formé, aussi bien que par la diminution de pression dans l'appareil. L'azote sera donc dosé par différence, avec les gaz nobles et ceux-ci seront analysés qualitativement au spectroscope.

Le tube de Plücker, d'une capacité ne dépassant pas 8 cmc. est muni d'électrodes en aluminium soudées à des fils de platine, eux-mêmes soudés au verre. Les fils de platine doivent être entourés de petits tubes en verre pour les protéger contre l'action des décharges. Etant donné la faible pression qui règne dans l'appareil, le mercure émet une quantité appréciable de vapeur. Celle-ci attaque les électrodes et par la décharge, donne un spectre qui se superpose au spectre du gaz. On évite cet inconvénient en plaçant à l'entrée du tube de Plücker une mince feuille d'or de 2 cm. de longueur.

Les décharges sont obtenues par une petite bobine de Ruhmkorff, qui donne une étincelle d'une longueur de 3 cm. Le spectre est analysé avec un petit spectroscope de poche modèle Zeiss qui donne un spectre très net.

Toute la canalisation est en tubes capillaires de 1 mm, de diamètre intérieur. De petits robinets (Geissler), enduits d'une graisse préparée spécialement assurent une étancheté parfaite. Cette graisse est composée de 8 parties de paraffine, de 16 parties de caoutchouc et de 3 parties de vaseline.

Le vide est obtenu par une trompe à eau ou la pompe à huile

système Schuckert, que possède le laboratoire et qui donne très rapidement un vide de 1 mm. à 0,5 mm.

Pour le vide cathodique, on fait usage d'une pompe à mercure automatique, indiquée sur la planche et construite d'après un modèle du Laboratoire de Chimie Théorique. Elle est d'une construction excessivement simple et solide. La quantité de mercure nécessaire est d'environ 600 grammes. Avec cette pompe, on réalise un vide cathodique au bout d'une heure et demie pour une capacité de 400 cmc. si l'on a préalablement obtenu un vide relatif avec une bonne trompe à eau.

Calibrage par le volumètre auxiliaire

On fait le vide dans l'appareil entier, y compris le volumètre L, jusqu'à ce qu'aucune décharge ne passe plus dans le tube de de Plücker. On ferme les robinets de toutes les ampoules d'absorption, sauf le robinet du volumètre L qui reste ouvert. On laisse entrer une certaine quantité d'air sec dépourvu de CO_2 , ou autre gaz inerte.

Dans notre cas, nous avons fait les calibrages avec de l'air de laboratoire, en le faisant barboter dans une solution concentrée de KOH solide et en le desséchant sur du Cl_2Ca et sur du P_2O_5 . On mesure au moyen du manomètre de MacLeod la pression P_1 de la quantité d'air que nous avons introduite dans les deux volumètres R et L. La quantité de gaz contenue dans le volumètre L de volume V_1 peut être déterminée, la capacité et la pression étant connues. On ferme le robinet du volumètre auxiliaire L et on amène le ménisque du mercure au repère O. On ouvre le robinet r_1 et on fait le vide dans le volumètre R et dans l'ampoule A. On ferme r_1 et on ouvre le robinet r_2 du volumètre auxiliaire L. Le gaz contenu dans ce dernier se détend et occupera en plus le volume V_2 de l'espace $R+A$. Il est clair que la pression P_2 résultante sera plus petite que P_1 .

La loi des gaz qui relie les pressions et les volumes sera dans notre cas :

$$P_1 V_1 = (V_1 + V_2) P_2, \text{ d'où l'on déduit la valeur de } V_2:$$

$$V_2 = \frac{(P_1 - P_2) V_1}{P_1}$$

Le volume V_1 de la capacité Z a été déterminé préalablement; P_1 et P_2 sont mesurables; la valeur de V_2 est donnée en fonction de quantités connues.

On répète la même opération jusqu'à concordance des résultats. L'espace $R+A$ du volume V_2 une fois connu, on peut remplacer le volumètre L par la nouvelle capacité calibrée comme volumètre. Avec ce dernier, on détermine les capacités de diverses parties de l'appareil: le tube à spirale de fer, le tube à KOH et le tube de Plücker. Nous

avons mentionné que lors de l'admission de l'air dans les volumètres, tous les robinets des appareils absorbants étaient fermés. Le calibrage de ceux-ci, dans ce cas, se réduit à une simple manœuvre de robinets et la mesure de pression, après chaque capacité nouvellement introduite.

Par exemple, si on veut calibrer le tube à spirale de fer, on ouvre le robinet r_3 . Le gaz qui occupait l'espace R+A de volume V_2 , occupera un volume V_3 , sous la pression résultante P_3 plus petite que P_2 . La même relation indiquée plus haut nous permet de calculer la valeur de V_3 :

$$V_3 = \frac{(P_2 - P_3) V_2}{P_3}$$

et ainsi de suite pour les capacités des tubes à KOH, de Plücker, etc.

Exemple d'un Calibrage par le volumètre auxiliaire L.

Nous avons fait 3 lectures avec 3 points de repère pour une même quantité de gaz

Lectures sur les		Denivellation en mm.	Pression initiale en mm.	Pression finale en mm.	Capacité V_2 calculée
Capillaire B.	Capillaire C.				
a {	10	122	2.2326	1.7200	56 cmc.
	104	94	—		
b {	20	127.5	2.2312	1.7062	56,5 cmc.
	117.5	97.5	—		
c {	30	133.5	2.2294	1.7110	56,3 cmc.
	132.5	102.5	—		56,27 cmc. en moyenn

La capacité de l'ampoule A et de la capillaire B est déterminée d'avance par des jaugages au mercure et est égale à 19, 899 cmc. Pour l'espace R et les capillaires reste la valeur de 36, 371 cmc. A la valeur de V_2 égale à 56, 27 cmc trouvée plus haut, on doit ajouter la valeur de la capillaire C, entre le point de repère O et le point d'arrêt du mercure pendant les lectures.

Chaque lecture nécessite de 20 à 30 minutes. Pour chaque élévation de la colonne de mercure dans le vacuummètre, on remarque peu de temps après une nouvelle élévation du ménisque de quelques dixièmes de millimètres, dans la capillaire B par la compression, le gaz se dilate,

et au bout d'un certain temps, il revient à la température normale; il se contracte, ce qui provoque l'élévation du mercure. Même, si on élève le niveau très lentement, cette compression se produit. Après 10 à 15 minutes, on observe au contraire un retrait; cette fois ci dans les deux capillaires. Ce retrait est dû probablement au refroidissement de la colonne de mercure ainsi que des parois de verre échauffées préalablement par frottement.

Les lectures de pression suivantes, faites, à des intervalles de 30 minutes, donnent une concordance remarquable pour différents affleurements. L'erreur est de l'ordre de quelques dix millièmes de millimètres.

La différence de température dans l'intervalle de deux lectures est presque négligeable

Lectures sur la		Dénivellation en mm.	Pression initiale en mm.	Pression finale en mm.	Température
Capillaire B.	Capillaire C.				
10	108	98	1.7934	—	23.5
10	91.8	81.8	—	1.4969	—
20	122.5	102.5	1.7937	—	—
20	105.5	85.5	—	1.4962	—
30	137.4	107.4	1.7935	—	—
30	119.5	89.5	—	1.4960	23.2

Application a l'analyse de l'air.

Ces analyses ont été exécutées dans le but de vérifier notre appareil au point de vue de l'exactitude des résultats, étant donnée la composition constante de l'air.

Les essais ont été faits avec de l'air de laboratoire, dépourvu de bioxyde de carbone et parfaitement sec. Pour cela, on fait passer l'air à travers un flacon laveur à solution de KOH concentrée et par un tube à KOH solide. On sèche l'air sur du CaCl_2 et du P_2O_5 et on l'introduit dans le volumètre R. On rince l'appareil deux ou trois fois, et on introduit une quantité d'air qui ne doit pas exercer une pression supérieure à 4 mm.

On ouvre le robinet du tube à spirale de fer, et on mesure la pression exercée par la quantité de gaz qui occupe les capacités du volumètre et du tube à spirale. On ouvre le robinet r qui établit la communication entre le vacuummètre et le volumètre. Après 3 ou 4 coups de pompe qui consistent dans la manoeuvre du réservoir, on refoule presque toute la quantité d'air dans le tube à spirale. Dans ce cas, il

ne doit exister aucune dénivellation dans l'appareil. Il est nécessaire de laisser un intervalle de temps suffisant entre deux refoulements successifs pour permettre à des quantités de gaz qui sont refoulées dans des capillaires de forme compliquée de se détendre dans tout l'appareil. On porte à l'incandescence la spirale de fer pendant une minute au maximum. Nous avons constaté que l'absorption optimum ne dépend pas de la durée de l'incandescence. Il importe pour une absorption complète que la surface de la zone incandescente soit aussi grande que possible. On prend un fil de fer doux long et de diamètre minime. Les parois de tube doivent être aussi rapprochées que possible de la spirale. La combinaison de l'oxygène et du fer n'a lieu qu'au rouge vif de la spirale.

On laisse le gaz restant se détendre et prendre la température normale. Il est constitué d'azote et d'argon; on mesure la pression qui résulte P_1 .

Lors du refoulement du gaz dans le tube à spirale, il est très difficile de refouler les dernières traces de gaz. Il reste toujours des quantités appréciables dans les extrémités des capillaires. Bien que l'absorption soit complète dans les conditions que nous venons d'indiquer, il est nécessaire de répéter la même opération jusqu'à ce que la pression reste constante après un nouveau refoulement et une nouvelle incandescence de la spirale.

Une relation simple nous permet de déduire le pourcentage d'oxygène absorbé sur la quantité d'air prise pour l'analyse:

$$\frac{(P - P_1) 100}{P_1} = O \%$$

Resultats des analyses de l'air du laboratoire.

La durée d'une analyse est de 30 à 40 minutes.

Dénivellation en mm.	Pression initiale en mm.	Pression P finale en mm.	Différence	Pourcentage
124.5 98.7	2.1795	1.7285	0.451	20.70
106.5 84.5	1.949	1.546	0.403	20.68
149.— 118.—	2.488	1.971	0.517	20.78
142.5 113.—	2.494	1.977	0.517	20.73
93 74.5	1.702	1.368	0.334	20.45

Il est bien entendu que notre but n'était pas d'effectuer des analyses de l'air rigoureusement exactes. Ces analyses ne nous ont servi qu'à mettre au point notre appareil. Les résultats cités plus haut nous prouvent que les appréciations qu'on peut faire sont de l'ordre des méthodes ordinaires les plus exactes.

ANALYSE DES GAZ DES METAUX.

Cette analyse comprend deux parties:

1. La mise en liberté des gaz,
2. L'analyse qualitative et quantitative des produits dégagés.

Il a été montré que le simple chauffage d'un métal au-dessus de son point de fusion n'est pas suffisant pour mettre en liberté la totalité des gaz qu'il contient. D'une part, le métal même en fusion est capable de retenir certains gaz pour lesquels il présente une affinité particulière, comme les recherches de Mrs. Guye et German l'ont montré, et celles de Mr. Guichard sur les gaz de l'aluminium. (Bull. 1912. 9 53.)

M. Belloc (R. Gle. Sc. 1919) conclut que pratiquement il est impossible de débarrasser un métal totalement de ses gaz. Au bout de six mois, on peut encore en extraire, à condition de faire suivre l'échauffement par des périodes de repos.

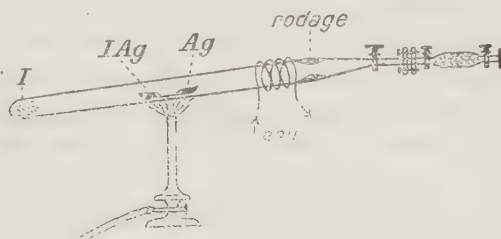


Fig. 2. Dispositif pour la mise en liberté des gaz des métaux.

L'attaque chimique dans ces conditions s'est montrée des plus efficaces. Il s'agit de transformer le métal en une combinaison chimique facilement sublimable si possible, et capable d'être débarrassée complètement de ses gaz par la chaleur.

L'argent, comme le cuivre, sur lequel nous avons fait nos expériences, chauffé dans une atmosphère de vapeurs d'iode, est facilement attaqué et transformé en iodure d'argent.

L'appareil de mise en liberté des gaz consiste en un tube de verre à combustion difficilement fusible (tube à canon), long de 20 cm. et d'un diamètre intérieur de 12 mm. fermé à l'une des extrémités. L'autre extrémité est mise en communication par un rodage approprié avec l'appareil de mesure (volumètre) et d'analyse.

Les tubes de verre, comme ceux de quartz ou porcelaine, préalablement évacués et chauffés mettent en liberté une quantité de gaz assez notable. Il est donc nécessaire de les débarrasser de ces gaz, dus probablement à une couche d'adsorption qui se forme sur les parois,

en les portant plusieurs fois à une température supérieure à celle impliquée par l'attaque. On élimine les produits par la trompe à vide, jusqu'à ce qu'un nouvel échauffement après 12 heures ne donne aucune pression mesurable par la jauge de MacLeod. Les gaz dégagés, soumis à un essai spectral, montrent les raies de l'azote et de l'hydrogène.

Avant de commencer une analyse, on détermine la capacité des espaces nouvellement introduits. On procède par la même méthode que nous avons indiquée précédemment pour la détermination d'un volume de forme quelconque par mesure de pression. L'iode métallique employé a une tension de vapeur appréciable, même à la température ordinaire (Baxter. J. Amer. Ch. Soc. 29 127. L 913); ces vapeurs abiment l'appareil en altérant la propriété du mercure. Pour éviter ceci, on intercale entre le tube à attaque et le volumètre un petit tube de 5-8 cm. de longueur sur 8 mm. de diamètre, rempli de cuivre amalgamé. On obtient l'amalgamation du cuivre en agitant dans un flacon à réactifs du cuivre très propre avec du mercure. De l'oxyde de cuivre en tournure, réduit dans un courant d'hydrogène, est indiqué. Le rattachement des diverses parties, comme le tube à dégagement, le tube à cuivre amalgamé, est réalisé par des joints plats, légèrement graissés et pourvus de pinces spéciales. Ce système assure un vide parfait et a été employé avec succès dans toutes les manipulations des gaz et les méthodes modernes de détermination de poids atomiques dans le laboratoire de Mr. le prof Guye.

Le moyen de chauffage pour la mise en liberté des gaz est déterminé par le point de fusion de l'iodure d'argent qui prend naissance lors de l'attaque. Comme ce point est compris entre 527 (Carnellay. et 550° (Kohlrausch), un bon bec Teclu suffit à achever l'attaque complète)

L'iode métallique contient aussi une certaine quantité de gaz. M. Guichard trouve 0,45 cmc pour 100 grammes d'iode (Bull. ii LOO 1912); et montre que par des sublimations successives à l'intérieur, dans le vide il arrive à le débarrasser complètement. Cette sublimation est facile à réaliser. On met la quantité d'iode nécessaire à l'attaque dans le tube préalablement débarrassé de ses gaz par des chauffages successifs et on fait le vide. On sublime d'une partie à l'autre du tube par un léger échauffement à l'endroit où se trouve l'iode, en ayant soin de refroidir le tube en même temps aux endroits où on veut retenir les cristaux, par un réfrigérant en plomb ou simplement par des feuilles de papier filtre humides. Théoriquement la quantité d'iode nécessaire est dans le rapport des poids atomiques I: Ag mais généralement on prend au moins 2 fois plus d'iode. La quantité de gaz que nous avons pu mesurer sur deux grammes d'iode après quatre sublimations a été de 0,025 cmc. correspondant à 1,25 cmc. pour 100 grammes d'iode. Après

la quatrième sublimation, on ne constate plus aucun nouveau dégagement de gaz. Dans les analyses qui ont suivi, opérant avec le même échantillon d'iode, par mesure de précaution, nous avons fait au moins 4 sublimations, et les gaz dégagés ont été expulsés par la pompe à vide.

On introduit l'argent coupé en petits morceaux dans une nacelle de porcelaine où on les aménage à l'extrémité supérieure, et on introduit la nacelle avec précaution dans le milieu du tube. On donne une certaine inclinaison au tube pour permettre à l'iodure d'argent de s'écouler vers la partie inférieure de la nacelle, comme il est indiqué dans la figure. On fait le vide et on commence à chauffer d'abord lentement et puis plus fortement à l'endroit où est placée la nacelle de porcelaine. Etant donnée la température assez élevée à l'intérieur du tube l'iode qui se trouve au fond du tube se volatilise et vient attaquer l'argent qu'il transforme peu à peu en iodure; ce dernier s'écoule vers la partie inférieure de la nacelle sous forme d'un liquide jaune transparent. L'opération dure de 20 à 30 minutes. On laisse refroidir et finalement, on établit la communication avec le volumètre R. La capacité de ce dernier étant connue, on déduit le volume des gaz dégagés. Si cette quantité est trop grande et que la pression indiquée par le manomètre dépasse 4 mm., on ouvre le robinet du volumètre auxiliaire L; les gaz se répartissant dans un espace trois fois plus grand, exercent une pression qui pourra être mesurable.

La quantité d'argent nécessaire à une analyse est d'environ un gramme. On peut après le dégagement complet et le refroidissement des gaz refouler toute la quantité dans le volumètre L et poursuivre deux à trois analyses sur une même quantité de gaz dégagés, ce qui permet de contrôler les résultats obtenus, méthode que nous avons appliquée dans la majorité des cas.

L'ANALYSE QUANTITATIVE. Toute analyse quantitative doit être précédée d'un essai d'analyse qualitative. La composition qualitative des gaz de l'argent étant connue en général, nous avons procédé directement à l'analyse quantitative de ceux-ci.

On ouvre le robinet du ballon L et on laisse entrer une certaine quantité de gaz dans le volumètre R et l'ampoule à spirale de fer laissant le robinet r. ouvert pendant l'admission du gaz. On mesure la pression P. Etant connue la capacité du volumètre ainsi que celle de l'ampoule, on peut calculer la quantité du gaz. On refoule le gaz dans l'ampoule à spirale de fer, en manoeuvrant avec le réservoir à mercure. On porte la spirale à l'incandescence, on laisse détendre le gaz, et on répète la même opération, jusqu'à ce qu'on ne remarque plus aucune nouvelle diminution de pression. On note la pression résultée P_1 . La

différence des pressions correspond à l'absorption de l'oxygène. D'après la relation que nous avons appliquée à propos de l'analyse de l'air.

$$\frac{(P_1 - P_2) 100}{P_1},$$

on déduit le pourcentage d'oxygène contenu dans le mélange gazeux. Le reste de gaz, dans lequel nous supposons du bioxyde de carbone, sera refoulé dans l'ampoule à KOH. La pression initiale p_1 ne peut pas être mesurée, car une fois le gaz en contact avec la potasse caustique il y aura toujours une absorption. Elle sera déduite par calcul, étant connu la capacité de l'ampoule, préalablement déterminée, comme nous avons indiqué. On ferme le robinet de l'ampoule à spirale et on refoule le gaz dans l'ampoule à KOH. On répète 2-3 fois la même opération, en ouvrant le robinet de l'ampoule à spirale pour le débarrasser des dernières traces de CO_2 ainsi que les capillaires, pendant qu'on descend le mercure, et on note la pression finale p_3 , quand on n'observe plus de nouvelle dénivellation. On déduit la quantité de bioxyde de carbone et finalement on refoule le reste du gaz dans le tube de Plücker pour être analysé spectroscopiquement.

Resultats des Analyses

Poids de l'argent: 1.0050 gr.
 Poids de l'iode: 2.5 gr. Température de la chambre:
 Capacité de l'appareil 125 cmc. $t = 22^\circ$.

Dénivellation en mm.	Pression initiale en mm.	Pression finale en mm.	Volume total du gaz dégagé en cmc.	O%	CO ₂ %
77	1.409		0.214		
23		0.408		72%	
25.5	0.408				
24.2		0.382			6,3%

100 gr. d'argent dégagent:..... 21, 3 cmc. de gaz.
 Quantité de gaz prise à l'analyse:.....0, 110 cmc.
 Quantité d'Oxygène trouvée.....0, 0817 cmc.
 Poids d'argent 1.007, gr.
 „ de l'iode 2.5 gr. Température de la chambre ;
 Capacité de l'appareil . . . 131 cmc. $t = 23.^{\circ}8$.

Dénivellation en mm.	Pression initiale en mm.	Pression finale en mm.	Volume total du gaz en mm.	O %	CO ₂ %
78.5	1.374		0.2177		
46		0.841		78.75	
43	0.786		0.0636		
10		0.167	0.0135		6.77

100 gr. d'argent mettent en liberté 21,65 cmc.

Quantité de gaz prise à l'analyse: 0,0985 cmc.

Quantité d'oxygène trouvée: 0,0850 cmc.

Conclusions

Dans tous les essais effectués, presque 75 % de la quantité totale de gaz sont constitués par de l'oxygène et 6—7 % de bioxyde de carbone. Au spectroscope, on a pu distinguer le spectre de l'azote et sous une forte décharge, le spectre de l'oxyde de carbone. Le bioxyde ainsi que l'oxyde de carbone résultent probablement des impuretés organique contenues dans l'argent, étant donné que dans la métallurgie de l'argent, on fait emploi de charbon ou d'autres substances organiques comme réducteurs. Pendant le chauffage, ces substances brûlent dans l'excès d'oxygène plus ou moins complètement, d'où leur présence.

Quant à l'oxygène, les recherches de Sievarts et Hagenocker d'une part et de Donau et Shaw d'autre part, ont montré qu'un kilogramme d'argent fondu absorberait 2050 cmc., d'oxygène à 0 degrés et 760 mm. Dumas, dans ses analyses sur les gaz occlus de l'argent, en opérant sur 1 kg. a trouvé 57 cmc. d'oxygène.

Pour chaque échantillon d'argent, les proportions d'oxygène ainsi que celles de bioxyde de carbone varient suivant la méthode de raffinage initial de l'argent.

LES GAZ DES ROCHES

Le but de notre travail a été de trouver une méthode pratique et aussi exacte que possible pour l'analyse des gaz des roches. Une étude précise et méthodiquement conduite sur ces gaz peut conduire à l'explication de beaucoup d'hypothèses concernant la physique et la chimie du globe ainsi que de nombreuses relations existant entre les phénomènes géologiques, l'atmosphère, etc.

Un court aperçu des travaux faits dans cette direction nous montrera l'évolution des hypothèses émises et les conclusions déduites par divers auteurs concernant les phénomènes géologiques.

En 1826, BREWSTER publia dans *Trans. Soc. of Ediburgh*, une communication spécifiant que pendant qu'il chauffait un cristal de quartz il avait observé une explosion.

DAVY (*Phil. Trans.* 1822, 3617) avait observé que dans les cavités d'une variété de quartz du Dauphiné existe un vide complet, tandis que dans d'autres variétés du Brésil la quantité de gaz est grande et se trouve même sous une certaine pression. La composition de ces gaz n'a pas été déterminée.

Vers 1858, SIMMLER (*Pogg. Ann.* 105—466) après les observations de Brewster étudia les inclusions liquides du quartz, de l'améthyste, de la topaze, etc. et explique que la force d'expansion du liquide est due au bioxyde de carbone.

SORBY (*Procc M. Soc.* 17, 1869. 291) montre qu'à la température approximative de 30 degrés, le liquide disparaît, ce qui correspond exactement à la température critique du bioxyde de carbone de 30, 9 degrés. Plus de doute que le gaz était en grande partie constitué par du bioxyde de carbone.

JAGESLONG ET GEISSLER (*Pogg. Ann.* 137. 1869), en chauffant un cristal de quartz et en faisant passer un courant électrique à travers le gaz mis en liberté, ont observé au spectroscope les lignes de l'hydrogène. Ils attribuèrent ces lignes à l'hydrogène provenu de la décomposition de l'eau qui se trouvait en présence en quantité appréciable.

C'est cependant GRAHAM qui en 1867 ouvrit définitivement la voie aux recherches de ce genre. En chauffant dans le vide pendant 35 minutes un échantillon de fer météorique de Senarto, il put en ex-

traire 5,38 cmc. de gaz sur 5,78 cmc. de métal et après 100 minutes, la même quantité de métal lui donna encore 9,52 cmc. de gaz, donc approximativement trois fois son volume. Le gaz avait la composition suivante: $H = 85,68\%$ — $CO = 4,46\%$ — $N = 9,86\%$ — (Graham Proc. R Soc. 15. 1867. 502).

MALLET (Proc. R. Soc. 20. 1872. 365) trouve par le même pro-

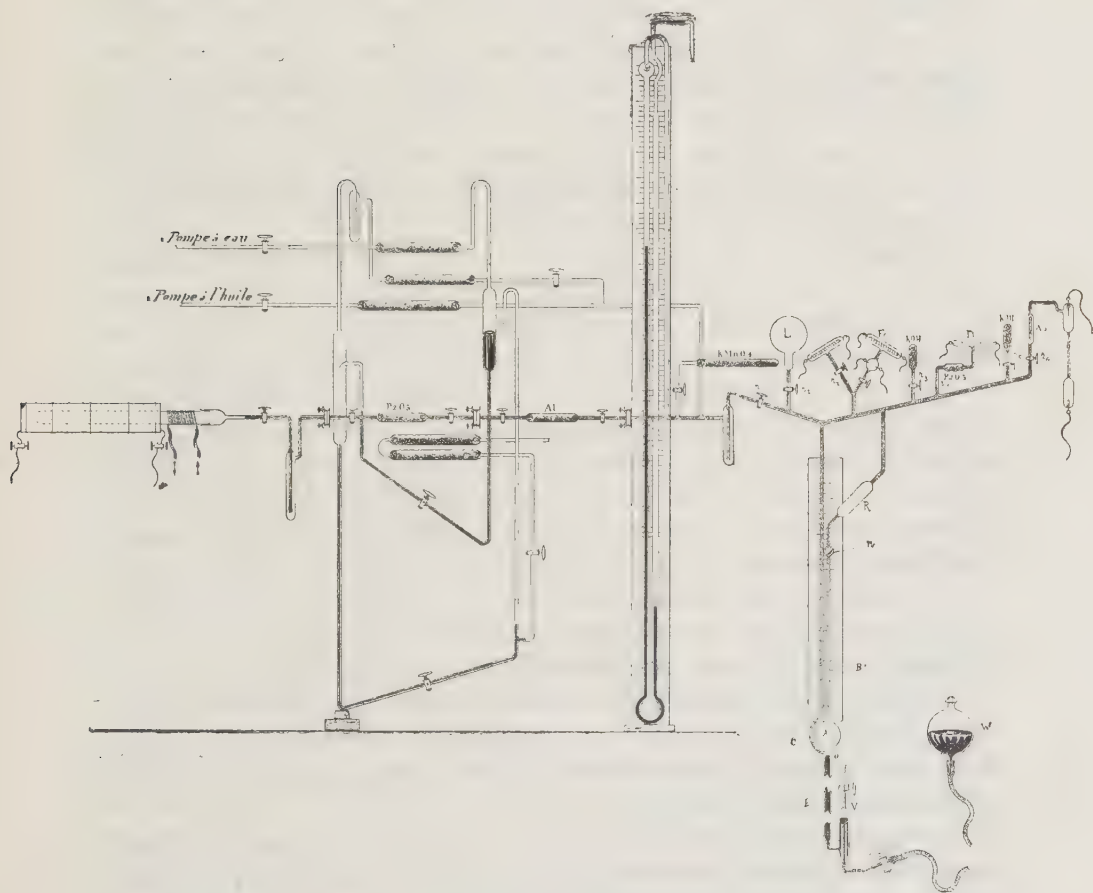


Fig. 3.

Dispositif complet pour l'analyse des gaz des roches.

cédé dans un échantillon de météorite de Virginie 3,17 fois son volume de gaz avec une composition de $H = 35,83\%$ — $CO = 38,83\%$ — $CO_2 = 9,75\%$ — $N = 16,09\%$.

Les recherches de WRIGHT (Amer. Soc. 9. 1875, 11. 1876 et 12. 1876) restent les plus documentées dans cette direction. Il montra que le fer météorique contient beaucoup d'hydrogène et d'oxyde de carbone,

et relativement peu de bioxyde de carbone, tandis que dans les pierres météoriques, la quantité de bioxyde de carbone est prépondérante. D'autre part, il montra qu'à mesure que la température s'élève la quantité d'hydrogène dégagée augmente également. C'est l'inverse avec la quantité de bioxyde de carbone.

En 1888, W. F. HILLEBRAND, traitant le minéral Uraninite avec un acide, observa un dégagement de gaz constitué en grande partie par l'azote.

WILLIAM RAMSAY montra plus tard que tout minéral traité par l'acide sulfurique met des gaz en liberté. Ainsi la Clevéite donne jusqu'à 20 cmc. d'argon mélangé à d'autres gaz qui au spectroscope montrent parmi d'autres lignes une raie qui coïncide avec D_3 jaune, observée par Lockyer dans le spectre de la chromosphère. Ce corps a été reconnu être de l'hélium. (Proc. R. Soc. 58. 1895 66).

TILDEN (Proc. R. Soc. 59. 1896. 218) a déduit les conditions dans lesquelles les gaz se trouvent dans différents minéraux, si l'on suppose que toute la quantité qui peut être mise en liberté par la chaleur, se trouve emprisonnée dans de petites cavités. Et si quelques roches contiennent plus ou moins d'hydrogène ou de bioxyde de carbone, cela est dû à l'état de l'atmosphère qui avoisinait la roche pendant la cristallisation. L'atmosphère peut être en effet plus ou moins riche en bioxyde de carbone ou en vapeur d'eau, qui en présence de diverses substances facilement oxydables et à une température peu élevée, jouent le rôle de réducteurs.

La présence du méthane serait due à l'action de l'eau sur les carbures métalliques ou des composés semblables qui se trouvent au centre de la terre, idée soutenue par Mendelejeff et Moissan.

Plus tard TRAVERS (Proc. R. Soc. 64. 1898. 130) soutint au contraire que les gaz, tels qu'on les analyse, ne se trouvent pas dans la masse du minéral, mais qu'ils prennent naissance par des procès chimiques pendant le chauffage.

ARMAND GAUJER (Cc. R. 132. 1901. 58 et 59) confirma les affirmations de Travers, démontrant par une longue série d'analyses des gaz des roches que la plus grande partie des produits de dégagement sont dus à des réactions chimiques qui ont lieu pendant le chauffage de la roche.

ALBERT BRUN montra depuis 1902 dans une série de communications faites à la Société des Sciences Naturelles de Genève et dernièrement dans son livre documenté: «Recherches sur les exhalaisons volcaniques» (1911. Kuendig—Genève) que les gaz sont retenus chimiquement par la roche elle-même, c'est-à-dire qu'ils sont des gaz combinés.

Beaucoup peuvent être mis en liberté à de basses températures, comme CO_2 , etc., d'autres à des températures plus élevées (N, H, etc.).

Le plus grand nombre d'analyses et d'études de roches a été fait probablement par R. T. CHAMBERLAIN (Carnegie Inst. Publ. 106), qui donne plus de cent analyses de gaz obtenus de roches, de minéraux ou de météorites. Parmi les roches éruptives, les plus anciennes donnent une quantité de gaz beaucoup plus grande que les laves récentes. Concernant l'origine des gaz, Chamberlain soutient la même hypothèse que Gautier relative à la naissance des gaz pendant le chauffage.

Nos analyses citées précédemment montrent que leur degré d'exactitude n'est pas moindre que celui de n'importe quelle analyse ordinaire des gaz.

Guidés par les conseils très précieux de *Mr. le Prof. Guye*, nous avons appliqué le même appareil et la même méthode à l'analyse des gaz des roches.

L'appareil comprend les parties suivantes :

1. La partie de mise en liberté des gaz,
2. La partie destinée à l'analyse qualitative et quantitative des gaz avec les appareils de mesure.

La partie de mise en liberté des gaz est constituée : du tube de chauffe de la roche avec les appareils de chauffage et les tubes de fractionnement et de purification des gaz.

Les composés halogénés et les composés du soufre, comme nous, verrons plus bas, doivent être éliminés ou retenus pour être analysés ultérieurement

Le tube de chauffe destiné à recevoir la roche est en quartz opaque à défaut d'un autre tube en quartz transparent qui eût été préférable. Il est long de 22 cm. et d'un diamètre intérieur de 12 mm., fermé à l'une des extrémités au chalumeau oxhydrique ; l'autre extrémité est ajustée au reste de l'appareil par un rodage spécial (quartz rodé et tube en verre rodé) légèrement graissé. Ce système qui évite l'emploi des bouchons en caoutchouc s'est montré excellent et maintient le vide au delà de 48 heures. Pour éviter les accidents provoqués par la chaleur à cause de la différence du coefficient de dilatation des deux tubes rodés verre et quartz, on a soin de munir l'appareil à l'endroit des parties rodées d'un réfrigérant et d'introduire le tube en quartz dans le tube en verre. En effet, malgré le faible coefficient de dilatation du quartz, la température très élevée fournie par le four électrique et la distance très petite qui le sépare des endroits rodés, font souvent éclater les tubes. Un serpentin en plomb s'est montré efficace.

Le chauffage est réalisé au moyen d'un four électrique à résistance, construit par nous-même avec du nickel-chrome en bandes. On enroule

sur un petit tube en porcelaine de 15 cm. de longueur et d'un diamètre capable de recevoir le tube en quartz le nombre de spires calculé et nécessaire à la température qu'on veut réaliser. On l'isole avec une couche de terre réfractaire d'une épaisseur suffisante pour empêcher la perte de chaleur par radiation. Le four mentionné fonctionne avec une intensité de 5—6 amp. et une tension de 125 volts fournis par le courant de la ville, et nous permet d'obtenir une température de 1200 degrés en 30 minutes environ.

Préparation de la roche. — La roche préalablement lavée à l'eau distillée pour la débarrasser des impuretés diverses, est séchée à l'étuve pour lui enlever l'humidité. Elle est broyée grossièrement dans un mortier d'Abich, puis pulvérisée dans un mortier d'agate ; finalement, elle est passée sur un tamis de soie et rendue aussi fine que possible. Chamberlain et Strutt à ce propos ont montré par leurs recherches que le dégagement est d'autant plus complet que la roche est plus finement pulvérisée.

La roche en poudre ainsi obtenue est mise dans un flacon à peser, desséchée à 105 degrés pour lui enlever l'eau d'hygroscopicité dans une étuve à air et finalement on la laisse jusqu'à emploi dans un exsiccateur à $\text{SO}_4 \text{H}_2$ concentré.

La prise de roche pour l'analyse n'est pas introduite directement dans le tube en quartz, mais étalée dans une foliole de platine de 4 cm. de longueur, enroulée sur elle-même et repliée aux deux extrémités, en forme de tube. Beaucoup de roches, comme les roches actives présentent un point d'explosion situé à 700 degrés approximativement, lors de la mise en liberté des gaz par la chaleur. Mr. Brun a montré que cette force d'explosion est tellement grande que des quantités appréciables de substance pourraient détruire complètement le four. Le tube en platine évite cet inconvénient.

On pèse le tube de platine vide et après remplissage avec la substance et nouvelle pesée, on déduit le poids de la roche. On le laisse dans l'exsiccateur jusqu'au début de l'opération. La quantité de substance prise pour l'analyse dépend de la nature de la roche et ne doit pas être très grande, pour éviter un trop grand dégagement de gaz. On prend 0, 5 gr. pour des roches acides et un gramme environ pour les roches basiques, pour une capacité de l'appareil de 400 cmc. approximativement.

Pendant le séchage et la pesée de la substance, on chauffe le tube en quartz pour éliminer les gaz d'adsorption, à une température supérieure à celle nécessaire à la mise en liberté des gaz de la roche employée. Mr. Guichard, dans ses recherches sur les gaz retenus par les parois des tubes en verre, quartz et porcelaine, a montré que les tubes en

quartz opaque surtout, dégagent à la chaleur une quantité de gaz assez grande, 2, 45 cmc. (Bull. Soc. Ch. p. 438. 1912). Au cours du ramollissement de la silice de fins canaux parallèles se forment dans les tubes et une certaine quantité de gaz est retenue entre les grains de la silice. Par des chauffages répétés et élimination successive des produits dégagés, on parvient à s'en débarrasser.

Avant d'expérimenter avec la roche, il est absolument nécessaire de s'assurer que l'appareil reste étanche 24 heures après un chauffage de trois heures au minimum à une température de 1000—1200 degrés.

Après ces opérations, on introduit le tube en platine avec la substance dans le tube en quartz et on fait le vide. Toutes les roches dégagent par la chaleur une quantité d'eau plus ou moins grande. La très petite quantité de substance que nous prenons pour l'analyse ne nous permet pas de doser l'eau quantitativement, étant donné que cette détermination doit être faite gravimétriquement. Pourtant cette eau doit être éliminée totalement, même si elle est en quantité minime ; car le manomètre de MacLeod ne se prête qu'à des mesures faites sur des gaz parfaitement secs. Certaines roches au contraire dégagent une quantité d'eau suffisante pour être déterminée par pesée, par exemple les zéolithes, les serpentines, même sur des analyses qui portent sur une fraction de gramme de substance. Dans les deux cas, il est nécessaire d'employer un petit tube à pentoxyde de phosphore pour dessécher les gaz dégagés. Ce tube de 3—4 cmc. de capacité est pourvu de joints plats permettant de l'intercaler entre le tube de quartz et le reste de l'appareil. On nettoie préalablement les joints plats par de l'éther pour les débarrasser de la graisse au caoutchouc et on pèse le tube au dixième de milligramme.

Les acides halogénés, ainsi que différents corps sublimables qu'on rencontre fréquemment dans les produits de dégagement des roches par la chaleur, comme le chlorure d'ammonium, l'arsenic ou l'antimoine, ne sont pas analysés. Pourtant on prend soin de les retenir.

Quoique d'une importance très grande, le dosage de ces corps a été négligé. Nous nous sommes préoccupés seulement de mettre au point l'une des parties de notre appareil, celle qui sert surtout à l'analyse des gaz. Nous nous sommes réservés d'approprier plus tard la méthode à l'analyse de ces corps. Il faudra dans ce cas opérer sur deux prises : sur la première, on effectuera la mesure totale des gaz et leur dosage quantitatif. La deuxième prise devra être suffisamment grande pour mettre en liberté des quantités appréciables de produits de sublimation dont on poursuivra l'analyse par des méthodes microchimiques ou par des méthodes ordinaires d'analyse gravimétrique ou de volumétrie.

Les acides halogénés, à cause de leur volatilité, seraient entraînés

par les gaz dans le volumètre R et abîmeraient le mercure, quelque petite que soit leur quantité. On les retient très bien par de l'aluminium amalgamé. L'amalgamation est facilement effectuée sur de l'aluminium en grains très propres, en les agitant fortement 30—40 minutes avec du mercure dans un flacon à réactifs. On les essuie ensuite soigneusement, en évitant l'humidité, et on les introduit dans de petits tubes pareils à ceux de P_2O_5 , d'une capacité de 3—4 cmc. Ils sont pourvus comme ces derniers de joints plats pour pouvoir les intercaler à l'appareil après le tube de pentoxyde de phosphore.

Par des pesées avant et après une analyse, en opérant avec les mêmes précautions que pour le tube à P_2O_5 , on peut déduire la quantité, d'halogène retenue. Si les halogènes sont en grande quantité, il résulterait naturellement une quantité équivalente d'hydrogène qui ne serait pas à négliger dans l'analyse quantitative des gaz. Dans toutes nos analyses, nous avons pesé le tube à aluminium amalgamé avant et après chaque opération, mais nous n'avons remarqué aucune différence de poids ; l'alliage n'était pas non plus altéré.

Après avoir mis au point les diverses parties de l'appareil, que nous venons de décrire, on monte l'appareil en disposant après le tube de quartz un petit tube de sureté à tubulure intérieure pour retenir les diverses parties sublimables ou éventuellement une partie des gaz par l'air liquide, comme par exemple le CO_2 . Puis vient le tube à P_2O_5 et finalement le tube à aluminium amalgamé, relié par des joints plats au volumètre et pourvu de robinets appropriés pouvant être mis en communication, directe avec la pompe à mercure. Toutes les parties de connexion sont légèrement graissées avec la graisse à base de caoutchouc ; la moindre négligence dans le graissage des robinets ou des parties rodées suffit pour que le vide soit impossible à obtenir.

On détermine la capacité de tout l'appareil par mesure de pression, comme il a été indiqué dans le cas de l'analyse des gaz des métaux, en se servant du volumètre auxiliaire.

Marche d'une analyse. On introduit le tube de platine avec la substance dans le tube en quartz et on fait le vide complet dans l'appareil entier, jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'étincelles dans le tube de Plücker. On maintient le vide pendant 24 heures ; si dans cet intervalle, le vide ne change pas, on met le four électrique en marche. La simple élévation de température, si haute qu'elle soit, ne suffit pas à mettre en liberté la totalité des gaz que contient une roche. Il est nécessaire de maintenir une température élevée pendant un temps assez long et de soustraire les gaz du contact avec la substance au fur et à mesure de leur dégagement. La température de dégagement des gaz d'une roche est au-dessus du point d'explosion. Pour beaucoup de roches, il

est nécessaire d'élever la température assez haut pour faire dégager toute la quantité du gaz. Cette élévation de température est limitée par le point de fusion même de la roche. Certaines roches comme le vitrophyre fondent à 950 degrés, d'autres comme l'andésite à 1080 degrés et la masse fondue retient une certaine quantité des gaz dégagés. L'expérience nous a montré que 3-3½ heures, de chauffée à une température rapprochée du point de fusion suffit pour éliminer toute la quantité de gaz contenus. Un nouvel échauffement, après avoir extrait les gaz dégagés et laissé refroidir la substance dans le vide ne donne plus de nouveau dégagement.

Au fur et à mesure de leur dégagement, les gaz sont récoltés dans le volumètre auxiliaire M; dans ce cas, la jauge de Mac Leod est transformée en pompe; on ouvre le robinet r, tandis que le robinet r₁ reste fermé, et on manoeuvre avec le réservoir de mercure W. Après le dégagement complet des gaz, on éloigne le four électrique et on laisse le tube prendre la température ambiante. On mesure la pression dans l'appareil, d'après laquelle on déduit la quantité de gaz, tous les robinets des divers tubes à réaction étant fermés. Sur la quantité de gaz récoltée dans le volumètre, on peut poursuivre deux à trois analyses, pour contrôler les résultats. On laisse entrer une certaine quantité de gaz, récoltée dans le volumètre auxiliaire, dans le volumètre B et on mesure la pression P, qui ne doit pas dépasser 3, 5 mm. Pour plus de précision dans l'appréciation de la pression, on fait 2 ou 3 lectures avec 2—3 point de repère. Sur cette quantité de gaz admise, on poursuit l'analyse comme suit. On ouvre le robinet du tube à KOH pour absorber le bioxyde de carbone. La pression résultant de l'introduction de la nouvelle capacité, du tube à KOH, ne peut pas être mesurée directement, étant donné qu'immédiatement après la mise en communication avec le volumètre, il y a une absorption de CO₂; la pression diminuera et d'autant plus que la quantité de CO₂ est plus grande. Cette pression sera déduite par interpolation, la capacité du tube étant connue par des calibrages préalables.

On refoule le gaz en manoeuvrant avec le réservoir W, dans le tube à KOH. Après 3—4 refoulements, l'absorption peut être considérée comme complète. D'ailleurs elle est contrôlée par des mesures au manomètre qui ne doit pas accuser une différence dans la pression mesurée après un nouveau refoulement. On note la pression finale P'₂, d'après laquelle on déduit la quantité de CO₂ absorbé. La relation

$$\frac{(p'_1 - p'_2)}{p'_1} 100$$

donne cette quantité de CO_2 en pour cent sur la quantité de gaz prise pour l'analyse.

Le gaz restant, supposé constitué de méthane, d'oxyde de carbone, d'hydrogène, d'azote et de gaz nobles, sera mélangé avec un volume double d'oxygène pour brûler le CH_4 , le CO et l' H ; l'azote et les gaz nobles seront déterminés par différence, après avoir éliminé l'oxygène en excès. Nous avons décrit précédemment l'emplacement du tube au permanganate de potasse, comme générateur d'oxygène, à propos de la description des appareils d'analyse.

On mesure le volume du mélange gazeux, après avoir ouvert le robinet qui fait la communication avec le tube à spirale de platine. On ouvre le robinet r_1 et on laisse entrer une quantité d'oxygène approximativement double de celle du mélange. La nouvelle pression qui résulte nous permettra de calculer la quantité d'oxygène introduite; on refoule tout le contenu du volumètre dans le tube à spirale de platine. On porte la spirale à l'incandescence pendant 1—2 minutes et on répète la même opération jusqu'à ce qu'après un nouveau refoulement, on n'observe aucun changement de pression. On mesure la pression résultante. La diminution de pression qui résulte de la combustion du méthane, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone nous donne la contraction du volume gazeux V . L' eau formée par la combustion de l'hydrogène et du méthane est retenue par une très petite quantité de P_2O_5 placée à l'entrée proximité immédiate de la spirale.

On absorbe le CO_2 formé dans la combustion de l'oxyde de carbone et du méthane par la potasse, en opérant de la même façon que précédemment. On note la pression après l'absorption. Le volume de gaz restant est constitué par l'excès d'oxygène et le mélange de l'azote et des gaz nobles.

La différence entre ce dernier volume et le volume du mélange primitif et de l'oxygène avant la combustion nous donne le volume V_1 de l'oxygène employé dans la combustion. Pour séparer l'azote et les gaz nobles de l'oxygène, on met le volumètre en communication avec le tube à spirale de fer. On refoule le gaz dans ce tube et on porte la spirale à l'incandescence, répétant la même opération jusqu'à pression constante, mesurée par la jauge de MacLeod. Le gaz restant est constitué de l'azote et des gaz nobles, au cas où ces derniers sont présents. On refoule ce reste dans le tube de Plücker et on effectue une analyse au spectroscope.

Quant au dosage de l'azote, nous n'avons pas pu le réaliser par absorption, ni le faire combiner par des décharges ou par d'autres moyens. Nous n'avons pas pu employer les absorbants habituels de l'azote, le Ca ou le Li métallique dans les conditions dans lesquelles nous

travaillions. Le calcium s'oxyde facilement et la température nécessaire à l'absorption est de beaucoup supérieure au point de ramollissement du verre. Nous avons essayé sans succès de combiner l'azote avec l'oxygène par les décharges électriques. On obtient en effet par ce procédé à côté de divers oxydes de l'azote l'ozone; ce dernier altère le mercure en donnant de l'oxyde de mercure qui se dépose dans les capillaires. Nous avons fait agir des décharges sur de l'oxygène pur et nous avons observé une diminution de pression et peu de temps après, une altération du mercure à l'intérieur de la jauge.

Exemple d'une analyse ¹⁾

Serpentine de Java :

La roche en poudre, débarrassée de l'eau d'hygroscopicité, était séchée à 105° pendant deux heures.

Substance prise à analyser : 0.6837 gr.

Quantité d'eau dégagée 0.0834 gr.

Equivalence pour 100 gr. de roche 12.20% H₂O

Durée de chauffe : 3.40' heures, dont 2 heures 30'

entre 1030°—1100°

Capacité de l'appareil 323 cmc.

Quantité totale de gaz dégagé : 1.923 cmc. réduit,
aux conditions normales de température et
de pression (0° et 760 mm.).

Quantité de gaz par rapport à 100 gr. de roche 281 cm. de gaz

Détermination de CO₂ :

Capacité de l'appareil (constitué du volmmètre B. de l'ampoule

A et des capillaires 59 cm.=V₁

P₁ : pression lue avant l'absorption (CO₂ + CO + CH₄ + N + H) = 2.324 mm.

P₂ : » » après » (CO + CH₄ + N + H) = 0.7181 mm.

La relation : $\frac{(P_1 - P_2) 100}{P_1} = \text{CO}_2 \%$ $\frac{(2.324 - 0.7181) 100}{2.324} = 69.11$

La quantité de gaz prise à l'analyse était de 0.1670 cm déduite d'après la relation : $P_1 V_1 = P_0 V_0 (1 + \alpha t)$

$$V_0 = \frac{P_1 V_1}{(1 + \alpha t) 760} \quad t = 22^\circ$$

¹⁾ Les roches sur lesquelles nous avons expérimenté nous ont été remises obligeamment par Mr. le Prof. Dr. Max Reinhardt, du Laboratoire de Géologie de l'Université de Genève, à qui je tiens à exprimer mes remerciements pour ses conseils précieux et l'intérêt qu'il m'a témoigné au cours de mes études.

$$V_o = \frac{2,324 \times 59}{(1 + \alpha t) 760} = \frac{2,324 \times 59}{820,8} = 0.1670 \text{ ccm.}$$

La quantité de gaz qui reste après l'absorption du CO_2 sera :

$$V_o \text{ co}_2 = \frac{0,7181 \times 59}{820,8} = 0,0151 \text{ ccm.}$$

On laisse entrer une quantité d'oxygène, et on ouvre le robinet de l'ampoule à spirale de platine. — La capacité de l'appareil augmente ; elle est de $V_1 = 61,1 \text{ ccm.}$

P_1 : Pression lue pour le mélange de $(\text{CO} + \text{CH}_4 + \text{N} + \text{H} + \text{O}) = 3.770 \text{ mm.}$

Le volume gazeux $V = \frac{3.770 \times 61.1}{820,8} = 0.2806 \text{ ccm.}$

P_c : Pression lue après la combustion $(\text{CO}_2 + \text{N} + \text{O}) = 3.294 \text{ mm.}$

Après 3 refoulements, la combustion a été complète :

Le volume gazeux $V' = 0,2452 \text{ ccm.}$

On refoule le mélange dans l'appareil à KOH pour absorber le CO_2 résulté.

Pression qui résulte : $3,2940 \text{ mm.}$

Volume gazeux restant : $0,230 \text{ ccm.}$ constitué de $\text{N} + \text{O} + \text{gaz nobles.}$

On ouvre le robinet du tube à spirale de fer.

La capacité qui résulte est de 67 cmc. La quantité de gaz reste la même. La pression devient $P' = 2,818 \text{ mm.}$

Pression après l'absorption de l'oxygène $= 0.0345 \text{ mm.}$

Volume gazeux : $(\text{N} + \text{gaz nobles}) = 0.0282 \text{ ccm.}$

Au spectroscope, on distingue très clairement les raies de l'azote, avec des traces d'hélium.

On peut calculer d'après les formules de Bunsen (Treadwell, Chimie Analytique Quantitative) ou Wohl (Berichte 37/I ; 1904 ; p.429—431) la quantité de chaque composant qui constitue le mélange $\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H.}$

Si on connaît le volume V_o de l'oxygène employé dans une combustion, V_c le volume de contraction qui résulte de cette combustion, et V_1 le volume de bioxyde de carbone qui résulte de cette dernière, les relations :

$$X = \frac{4}{3} V_1 + \frac{1}{3} (V_c - V_o)$$

$$Y = V_o - \frac{1}{3} (V_1 + V_c).$$

$$Z = V_c - V_o.$$

permettent de calculer :

$$X = \text{CO}$$

$$Y = \text{CH}_4$$

$$Z = \text{H}$$

Résumons dans le tableau suivant l'exposé précédent :¹⁾

Composition du gaz	Pression initiale en mm.	Pression finale en mm.	Capacité de l'appareil en cmc.	Volume du gaz
$\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H} + \text{CO}_2 + \text{N}$	2, 324		59	0,1670
$\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H} + \text{N}$		0, 7181	»	0,1516
$\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H} + \text{N} + \text{O}$	3, 777		61,1	0,2806
$\text{CO}_2 + \text{N} + \text{O}$		3, 294	»	0,2452
$\text{N} + \text{O}$		3, 001	»	0,2452
$\text{N} + \text{O}$	2, 818		67	0,2300
$\text{N} + \text{Gaz nobles.}$		0,0345	»	0,0282

La contraction $V_c = 0,2806 - 0,2452 = 0,0354$.

CO_2 résultat — $V_1 = 0,2452 - 0,2300 = 0,0152$.

Quantité d'O employée = $V_o = 0,0270$.

Substituant ces valeurs dans les formules de Bunsen on obtient :

$$X = 0,0320 - 0,0272 = 0,0048$$

$$Y = 0,0272 - 0,0169 = 0,0103$$

$$Z = 0,0354 - 0,0272 = 0,0082$$

$$\text{N} + \text{reste} \dots \dots \dots 0,0282$$

$$\text{Total de } \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H} + (\text{N} + \text{reste}) = 0,0515$$

quantité qui correspond exactement à celle que nous avons mesurée par différence de pression et indiquée dans le tableau.

¹⁾ Dans la quantité d'azote on entend toujours la somme N + gaz nobles

Pourcentage rapporté à la quantité restante de gaz, après l'absorption de CO ₂	Pourcentage rapporté à la quantité totale de gaz = 0,1670
CO 15,89 %	CO ₂ 69,11 %
CH ₄ 19,96 %	CO 4,91 %
H 9,30 %	CH ₄ 6,17 %
N + reste 54,65 %	H 2,87 %
99,80 %	N + reste 16,89 %
	99,95 %

Tableau résumatif des analyses des gaz des roches

No. de l'échantillon	Espèce de roche	Volum. du gaz en c.c. pour 100 gr. de roche	CO ₂ %	H %	CH ₄ %	CO %	N %	Gaz nobles	H ₂ O pour 100 gr. de roche
R. S. 51	Andésite	51	55,22	28,63	0,57	7,11	8,64	Helium	1,3 gr.
	Vitrophyre (Cunardo, près Lugano)	149	90,38	1,058	0,595	5,16	2,27	—	—
	Zéolithe (lava)	210	16,47	33,04	5,97	39,40	5,11	—	6,90 gr.
B. B. 44	Serpentine	281	69,11	2,87	6,17	4,91	16,89	Traces)	12,20 gr.

CONCLUSIONS

Les résultats que nous avons donnés plus haut montrent que, malgré la complexité du mélange gazeux, la méthode donne des résultats d'une exactitude parfaite.

Une fois les gaz récoltés dans le volumètre, toutes les opérations se réduisent à la manoeuvre des robinets et du réservoir à mercure. La durée d'une analyse est d'environ une heure. La quantité de gaz sur laquelle on a poursuivi une analyse est à peine 0,25—0,30 cmc et celle de la roche au maximum un gramme dans le cas des roches pauvres en gaz (andésites, etc), car pour les roches volcaniques récentes (serpentes, etc) 0, 2 à 0, 5 gr. suffisent. La surface à chauffer de la substance étant très réduite permet d'autre part la mise en liberté intégrale des gaz.

Nous n'avons pas essayé une comparaison des résultats de nos analyses et de celles effectuées par d'autres expérimentateurs sur des roches

d'une composition chimique analogue, car cette comparaison serait illusoire. Il résulte d'un grand nombre de recherches (Brun, Gautier, Chamberlain, Davy, loc. cit.) que la composition des gaz mis en liberté est complètement différente dans deux échantillons d'une composition chimique analogue, mais provenant de deux régions différentes. On observe une différence de composition même quand on poursuit une analyse sur une même roche dans des temps différents. La question de température ainsi que la façon de chauffer joue un rôle prépondérant dans ce genre d'analyses.

Par contre, les analyses répétées sur différentes prises du gaz, une fois celui-ci mis en liberté, concordent parfaitement entre elles.

Les résultats cités plus haut sont la moyenne d'au moins deux analyses faites sur le même échantillon de roches, en travaillant dans des conditions de température aussi identiques que possible.

Vu la très petite quantité de roche prise pour l'analyse ou de gaz mis en liberté et la possibilité que nous avons de poursuivre une analyse entière, l'intérêt de ces analyses est évidemment très grand. On pourrait essayer une analyse sur divers éléments accessoires qui entrent dans la composition d'une roche ou d'un minéral et élucider beaucoup d'hypothèses émises sur la question de la mise en place d'une roche.

Etant donné la quantité extrêmement réduite du résidu gazeux analysé, il est très difficile de faire aussi un dosage quantitatif des gaz nobles, dont cependant l'importance est incontestable. Le dispositif par photographie, c'est-à-dire la comparaison des spectres obtenus avec des spectres témoins correspondant à des quantités connues de gaz, semble le seul possible.

Dans une étude prochaine, nous tâcherons de compléter notre méthode avec l'analyse complète des éléments sublimables et des gaz nobles, car cet ensemble peut nous renseigner sur les multiples problèmes de la cosmogonie en général.

AUTEURS CONSULTÉS

APPAREILLAGE

<i>Guye et German</i>	J. Ch. Ph. 1916 p. 195
<i>Guichard</i>	Bull. Soc. Ch. 1912 t. 12 p. 52 et 101.
"	" " " 1911 p. 49 et 100.
<i>Ramsay-Bally</i>	Phil. Mag. (5) 38. 301. 1894.
<i>Travers</i>	Exper. Untersuchung von Gasen.
<i>J. E. Shrader et H. M. Ryder.</i>	Physic. Review (2) 13 p. 321 1919.
<i>Langmuir</i>	J. Am. Ch. Soc. t. 40. p. 1361. 1403. 1918.
"	" " " " 34, p. 1310, 1912.
<i>Hamburger-Koopman</i>	Fresenius (3) 57 121. 1918.
<i>Strutt</i>	Proc. R. Soc. 75 A. 1907. p. 436.

ANALYSE DES GAZ

<i>Moureu.</i>	J. Ch. Phys. 11. 63. 1913.
<i>Ramsay-Travers</i>	J. Ch. Soc. 67. 684. 1895.
<i>Lord Rayleigh.</i>	Proc. R. Soc. 59. 206. 1896.
<i>Nasini.</i>	Gazz. ch. It. 28 L 81. 1898.
<i>Strutt</i>	Proc. R. Soc. 80 A 572.
"	" " " 79 350 1907.
<i>Bordas</i>	C. R. 146 628. 1908.
<i>Sosman</i>	R. Gle. Sc. p. 365. 1919.
<i>Le Chatelier</i>	Bull. Soc. Ch. (3) 5 843. 1891.
<i>Sievertz.</i>	Ch. Ztg. 39 804. 1915.
<i>T. A. Gray.</i>	Proc. R. Soc. 82 A. 301. 1909.
<i>Arthur Day.</i>	C. R. 157. 958. 1913.
<i>Venturino Sabatini.</i>	A. R. Ac. Lincei (5) 27 360. 1918.
<i>Beloc</i>	R. gle. Sc. 30 131. 1919.
<i>G. Ponte.</i>	A. R. Ac. Lincei (5) 23 II 341 1914.
<i>Paal-Hartmann</i>	Ber. 43 243 1910.
<i>P. Goerens</i>	Metallurgie. 7. 384. 1910.
<i>Dewar</i>	Amer. J. Sci. (4) 18 290. 1904.
<i>Wohl.</i>	Ber. 37 429 1904.
<i>Gautier et Clausmann</i>	Bull. Soc. Ch. 35. 513. 1906.

- Gréhaut.* C. R. 144 et 145. 1907 p. 555. et 625
Moureu-Lepape. C. R. 170. 941. 1920.
Delachanal. C. R. 1908. p. 1310. et 148. 561. 1909.
E. Czako. Zts. Anorg. Ch. 82. 249. 1913.
Hempel. Zts. f. Anorg. Ch. 25 1841. 1912.
O. Brunck Zts. f. Angew. Ch. 25. 247. 1912.
Moissan Bull. Soc. Ch. (3) 31. p. 729. 1904.
Kellas Proc. R. Soc. 59.66.
Leduc Ann. Ch. Phys. (7) 15. 114. 1898.
Brun Exhalaisons volcan.-Künd. Genève. 1911.
" Bull. Soc. Minér. 38. 275. 1916.
Tilden Proc. R. Soc. 59. 223. 1895.
" » » 60. 453. 1896.
A. Gautier Bull. Soc. Ch. (3) 29 p. 191
" » » (3) 35 939.
" Ann. Mines 316. 1906.
Th. Chamberlain The Gases of Rocks. Geological Survey.
Arnaldo Piutti Gazz. Chim. It. 40 1910.
C. R. 139. 361. 1904.
Delesse. Bull. Soc. Géol. (2) 19. 64 et 6. 397.
Hüttner K. Zts. F. Anorg. Ch. 43 8. 1905.
-

Gröndal	C. R. 144 et 145 1907 p. 145 et 146
Monstr-Lapage	C. R. 170 1907
Delachanal	C. R. 1908 p. 190 et 191 1908
E. Carab	Ann. Agric. Ch. 20 1910
Harstel	Ann. Agric. Ch. 20 1910
O. Brunck	Ann. Agric. Ch. 20 1910
Moissan	Ann. Agric. Ch. 20 1910
Kellie	Ann. Agric. Ch. 20 1910
Leclerc	Ann. Agric. Ch. 20 1910
Brun	Ann. Agric. Ch. 20 1910
Thévenaz	Ann. Agric. Ch. 20 1910
A. Gaudin	Ann. Agric. Ch. 20 1910
Th. Leclercq	Ann. Agric. Ch. 20 1910
Armande Puy	Ann. Agric. Ch. 20 1910
Leclercq	Ann. Agric. Ch. 20 1910
Huissier A.	Ann. Agric. Ch. 20 1910

